

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-56832

⑤Int.Cl.⁴
G 11 B 11/10識別記号
A-8421-5D

⑩公開 昭和63年(1988)3月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑪発明の名称 耐環境性の改良された光磁気ディスク

②特 願 昭61-200430

②出 願 昭61(1986)8月27日

⑪発明者 平川 学 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑪発明者 横山 宏幸 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑪発明者 下木原 滋 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑪発明者 真鍋 健二 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

⑦出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑥代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明細書

1. 発明の名称

耐環境性の改良された光磁気ディスク

2. 特許請求の範囲

基板上に光磁気記録媒体層および保護層を設けた光磁気ディスクにおいて、基板材料として芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる樹脂を用いることを特徴とする耐環境性の改良された光磁気ディスク

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、複屈折性が小さく、かつ耐環境性に優れた光磁気ディスクに関するものである。

(従来の技術)

近年、高密度記録方法としてレーザー光によるピット書き込み法が各種検討されている。中でも光磁気ディスクは基板上に光磁気記録媒体層および保護層を設けた構造をしており、レーザー光によって該記録媒体を局所的に加熱し、0,1情報

を磁化の向きの違いとして書き込み、磁気光学効果を利用して読み出すというものである。この方法は穿孔タイプと異なり、書き込み、消去の繰返しが可能なことから書き換え型光ディスクと呼ばれ実用化をめざして精力的な開発が進められている。

光磁気記録媒体は希土類元素(Gd, Tb, Dyなど)と遷移金属(Fe, Co)の組合せからなる垂直磁化膜(以下、磁性層と呼ぶ)を蒸着法あるいはスパッタリング法などによって基板上に薄膜形成させることによって得られる。しかしながら磁性層単独では、

(1) 酸化劣化が極めて早く実用性がない。

(2) 光磁気効果が十分得られず、再生信号のS/Nが不十分である。

という問題があり、この二点を解決する目的で、磁性層を適当な屈折率、厚みをもった透明誘電体膜(以下、保護層と呼ぶ)でサンドイッチ構造とすることが一般的に行われている。この保護層としては、例えば酸化ケイ素、酸化ジルコニアム、酸化チタン、酸化ビスマスなどの酸化物あるいは

窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物、硫化亜鉛などの硫化物等種々の化合物が提案されている。次に基板材料であるが、まず光磁気ディスク基板としては、透明であること、寸法安定性の良いこと、化学的に均質で複屈折の小さいこと等の特性が要求される。これらの要求を満たすものとしてはガラスが最も優れているが、ガラス基板では

(1) 安価に大量の複製ディスクを作ることが困難である。

(2) 割れ易く取り扱いに注意を要する。

などの理由により汎用性があるとはおよそ言い難い。

このため、基板材料としては安価に多量の複製が可能な樹脂、特に光ディスク基板用樹脂としては、メタクリル酸メチルを主成分とする樹脂（以下PMMAと略す）と芳香族ポリカーボネート樹脂（以下PCと略す）が実用化されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、光磁気ディスク用樹脂基板の場

合、上記問題に加えて基板と保護層界面との接着性の問題がある。既に述べたように光磁気ディスクの場合、磁性層保護およびカーエンハンスマントの目的のため保護層を形成するのが常であるが、環境温度、湿度を変化させた場合、基板とこの保護層の膨張率、収縮率の違いにより、さらには接着性の悪さにより、界面で保護層が容易に剥離したりあるいはクラックが生じ、実用に耐えないものとなってしまう。

PMMAは、複屈折性の点では優れているものの、吸湿性が大きいために寸法安定性が悪く、また基板と保護層との接着性が悪いため、多湿環境下で記録媒体層が剥離したり、クラックを生ずるという欠点を有している。一方PCは寸法安定性の点では比較的優れているものの、基板と保護層との接着性が悪いため、いろいろな環境下で使用している間にPMMAと同様に記録媒体層が剥離したり、クラックを生ずるという同様な欠点を有している。さらに、その化学構造に由来する本質的問題として複屈折を十分低下させることが出来ないという

欠点も有している。そのため、光磁気ディスクの基板用樹脂材料については種々検討されているが満足すべきものはないのが現状であり、この耐環境性の悪さが光磁気ディスクの実用化を阻らせている主要因と言っても過言ではない。

このため、基板と保護層との接着性を上げるべく、PMMA、PCの表面改質や中間層の形成等種々の試みがなされているが、いずれも満足できるものとは言い難い。

本発明者は成形によっても複屈折が小さく、かつ耐熱性、機械的強度のバランスが良く、寸法安定性の優れた光ディスク基板用樹脂について検討を行い、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる樹脂が上記要求を満たすものであることを見出し、これについては特願昭60-275593号で提案した。

さらに本発明者らは光磁気ディスクにおける剥離あるいはクラック発生の原因は基板用樹脂材料そのものに由来する点が大きいと考え、各種樹脂

材料と保護層との間の密着性、剥離性について鋭意検討を加えてきたが、その結果上記の芳香族ビニル単量体を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる樹脂を光磁気ディスクの基板材料として用いた場合、複屈折性は勿論のこと、剥離あるいはクラック発生の問題も解決できることを見出し本発明に至った。すなわち本発明の目的は複屈折性が小さく、かつ耐環境性にすぐれた実用性の高い光磁気ディスクを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、基板上に光磁気記録媒体層および保護層を設けた光磁気ディスクにおいて、基板材料として芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる樹脂を用いることを特徴とする耐環境性の改良された光磁気ディスクを提供することにある。

本発明は光磁気ディスクへの応用について検討の結果、上記樹脂の基板と保護層との接着性が非常に優れ、これと上記の優れた物性とが相まって

耐環境性に優れていることを見出したものである。
以下、本発明について詳述する。

本発明に用いられる光磁気ディスク用基板材料は、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる樹脂であり、具体的には芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とポリフェニレンエーテルとの混合物、両者の重合体部分からなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体、またはこれらの混合物が用いられる。

本発明でいう芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とは、芳香族ビニル単量体単独重合体、および芳香族ビニル単量体単位を50重量%以上含有する共重合体であって、芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -クロルスチレン、 m -クロルスチレン、 p -クロルスチレン、 m -ブロモスチレン、 p -ブロモスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好適に用いられる。

また芳香族ビニル単量体と共に重合する単量体の例としては、不飽和ニトリル類たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸アルキルエステル類、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸 α -ブロビル、メタクリル酸iso-ブロビル、メタクリル酸 α -ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸アルキルエステル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロビル、アクリル酸ブチル等が挙げられ、更にメタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

これら共重合する単量体は各々単独もしくは混合して使用することができるが、芳香族ビニル単量体との共重合体及びこれとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂材料の透明性を阻害しない範囲で、組合せ及び使用割合を調節すればよい。

芳香族ビニル単量体は単量体混合物中50重量%以上であることが好ましく、50重量%以下では得られる樹脂の吸湿性が大きくなることから好まし

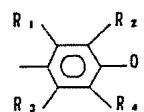
くない。また芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の溶融流動性は230℃、3.8kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が0.5~200であることが好ましく、更に2~100が好ましい。200を越えると機械的強度が低下するので好ましくなく、また0.5よりも小さいと複屈折を低減するのが困難になるので好ましくない。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の製造方法としては、ラジカル開始剤を用いた塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等、公知の方法が採用できるが、生産性及び不純物の混入の少ない重合体を得る目的からは塊状重合または懸濁重合が好ましい。

ラジカル開始剤としてはラウロイルバーオキシド、ベンゾイルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、ジクミルバーオキシドなどの過酸化物、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、I,I-アゾビス(I-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物をあげることができる。また分子量を制御するため、必要であれば、連鎖移動剤

としてtert-ブチル、n-ブチル、n-オクチル、n-ドデシル及びtert-ドデシルメルカプタンなどを添加すれば良い。重合は一般に50~150℃の温度範囲で行われる。

本発明でいうポリフェニレンエーテルは、一般式



(但し、R₁, R₂, R₃, R₄は水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。)

で表される繰り返し単位を有する重合体である。該ポリフェニレンエーテルはフェノール類単量体を酸化カップリングにより重合した重合体であって、銅系またはマンガン系触媒を用いた公知の方法（例えば特公昭86-18692号公報、特公昭47-86518号公報）により容易に製造されるものである。

このポリフェニレンエーテルの具体例としては、

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ブロム-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられ、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。

またポリフェニレンエーテルの平均分子量は、重合体の極限粘度(クロロホルム中、25℃での測定)で表して、0.1~1.0であることが好ましく、更に0.3~0.7が好ましく、特に0.3~0.4が好ましい。0.1より小さいと複屈折が充分小さくならない他、強度が低下する。また1.0より大きいと樹脂の均質性が低くなり、更に溶融流動性が低下するので好ましくない。

本発明において基板用樹脂材料を、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とポリフェニレンエーテルを混合して得るには溶融混合もしくは溶液混合が適している。

混合物とした後有機溶剤を蒸発除去するか又は均一混合物に両重合体の貧溶剤を入れて、混合された両重合体を析出させることにより行うことができる。好適な有機溶剤としては、クロロホルム、塩化メチレン、塩化エチレン、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼンなどを挙げることができ、また貧溶剤としては、メタノール、エタノール、ブロビルアルコール、n-ヘキサン、n-ペンタンなどを挙げることができる。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなるブロック共重合体あるいはグラフト共重合体は、一方の重合体の存在下に他方の単量体を重合して得られる。

具体的には、特公昭42-22069号、同47-1210号、同47-47862号、同52-38596号公報などに記載された方法などにより、ポリフェニレンエーテルの存在下、芳香族ビニル単量体を主体とする単量体を重合するか、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の存在下にフェノール類単量体を設

溶融混合は、溶剤の不存在下ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上にて押出機、バンパリミキサー、ニーダープレンダー、加熱ロールなどの混合機械を用いて高剪断下に行われる。混合度合は両重合体が互いに約1μ以下にまで分散混合されることが好ましく、更に分子スケールまで混合させることが好ましい。混合状態が分子スケールまで達したかどうかは、混合物のガラス転移温度が唯一のものとなることで容易に判定される。十分満足される混合状態を得るために、混合温度を高める、混合時間を延長する、更に剪断力を高めるといった方法が採用される。さらに溶融混合において両重合体のガラス転移温度を低下せしめて混合を容易なものとするため可塑剤として有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、後述の溶液混合法にて用いられる有機溶剤を用いることができ、混合終了後用いた有機溶剤を蒸発除去すれば良い。

溶液混合は両重合体を有機溶剤に溶解して少なくとも1重量%の溶液とし、攪拌混合により均一

化カップリング重合してグラフト重合体あるいはブロック共重合体を製造することができる。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分との割合は、前者が20~95重量%、好ましくは40~75重量%であり、後者が5~80重量%、好ましくは25~60重量%である。

ポリフェニレンエーテル部分を少なくする程、基板材料の複屈折を十分低いものとすることが困難となり、逆にあまり多いと光線透過率が低下したり、混合物の溶融粘度が高くなつて射出成形が困難となる。

そのほか成形加工時の成形条件、例えば樹脂温度、成形圧力、金型温度などの設定に応じて得られる成形体の複屈折がその用途から要求される性能に合うよう上記割合を調整すればよい。

また、上記の基板材料は、半導体レーザー光などの光が通過する。特に波長800nmにおける光線透過率が厚さ1.2mmにおいて75%以上であることが好ましい。

本発明の光磁気ディスク基板を得るに際しての成形法としては射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形などが挙げられるが、これらの成形法のうち生産性の点から射出成形が最も好ましい。

本発明に用いられることのできる磁性層には特に限定はなく、光磁気ディスクの記録媒体として用いられる通常の希土類元素(Gd, Tb, Dyなど)と遷移金属(Fe, Co)の組合せが採用できる。これらは通常の合金薄膜を作る方法で蒸着あるいはスパッタによって得られる。組合せとしては、例えば TbFe, GdCo のような二元素、GdTbFe, TbFeCo のような三元素、GdTbFeCo のような四元素等が挙げられる。

本発明に用いることのできる保護層としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化ケイ素などの酸化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの硫化物、炭化ケイ素などの炭化物が挙げられる。いずれを用いても剥離、クラックの発生の点において、本

発明に用いられる樹脂基板はPC、PMMAに比べて優れているが、そのいずれを選択するかは保護層本来の目的である酸化防止という観点との兼ね合いで決められるべきものであり、より具体的には酸化ケイ素、窒化ケイ素、硫化亜鉛が好ましい。これら保護層の作製法としては蒸着法、スパッタ法、反応性スパッタ法、プラズマ法など種々の薄膜形成技術の中から適宜選択することができる。また、これら磁性層および保護層の厚みは特に限定されないが通常10~200nmの範囲である。

〔発明の効果〕

本発明は保護層と基板の接着性が優れ、さらに樹脂基板の寸法安定性とが相まって耐環境性にすぐれた光磁気ディスクが提供できることを見出した点にあり、本発明が光磁気ディスクの低成本化、汎用化に及ぼす効果はきわめて大きいと言えることができる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

特公昭47-86518号公報実施例2、No.9に記載の方法に従い、塩化マンガン、エタノールアミンを触媒として2,6-キシレノールを重合して極限粘度が0.40(クロロホルム中・25℃)のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを調整した。

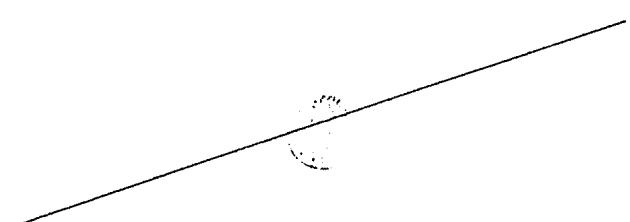
このポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂(日本ポリスチレン工業㈱製エスプライト®4-62A, MFR 24)を50対50の割合にして混合配合し、押出機にて混練、造粒した後、シリンドー温度320℃、金型温度85℃にて射出成形し、直径130mm、厚み1.2mmのグループ付き基板(グループピッチ1.6μ)を得た。

この基板上に 5×10^{-3} Torrの減圧下、アルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中でシリコンの反応性スパッタリングを行い、屈折率2.0、膜厚850Åの窒化ケイ素膜を得た。更に常法に従いTbFeCoの磁性層をこの上にスパッタリング法で900Å付け、さらに上述の窒化ケイ素をさらに850Å付け、基板/窒化ケイ素/TbFeCo/窒化ケイ素の構造を有す

る光磁気ディスクを作製した。

比較として、基板材料としてPMMA(住友化学製スミベックス®B MH0)、PC(帝人化成製バンライト®AD-5503)をそれぞれ射出成形によって得た以外は、実施例1と同様の方法で光磁気ディスクを得た。

これらの光磁気ディスクで、まずテープによる剥離性テストを試みた。剥離テストはディスク上に1.25mm角の傷を基板目状にナイフで入れ、これにスコッチテープ#810(住友スリーエム社製)を貼付け、これを手で剥がしとり、剥がれた目の数を調べることによって行った。結果を第1表に示す。本発明による光磁気ディスクはPC、PMMAに比べ密着性に格段に優れていることがわかる。



第1表 光磁気ディスクの剥離テスト

基板	剥離率 * 注
本発明	1.5
PMMA	97.0
PC	72.0

* 注 : 剥離率 = (剥離した目の数)/(全目数)

次に同様にして得た光磁気ディスクを用いて恒温恒温中第1図に示す条件でヒートサイクルによる耐環境性テストを行い、その前後での光磁気ディスクとしての性能変化を調べてみた。性能測定は、ナカミチ社製光磁気ディスク評価装置 OMS-1000を用いた。結果を第2表に示す。PMMA、PCはともに耐環境性試験においてクラックを発生し、性能測定できなかったが、本発明の光磁気ディスクは優れた耐環境性を示した。

第2表 光磁気ディスクの耐環境性テスト

環境テスト前後の性能 * 1 (C/N)	環境テスト後の性能 (C/N)	
	60°C, 80%RH中保存	ヒートサイクルテスト * 2
本発明 4.6 dB	20日後 46dB (形状不変)	10日後 45dB (形状不変)
PMMA 4.8 dB	取り出し時 クラック発生	1日後クラック発生
PC 4.0 dB	取り出し時 クラック発生	2日後クラック発生

* 1 評価条件: ディスクの回転数 1800 rpm

書き込み周波数 1MHz duty 50%

書き込み位置 r=30mm

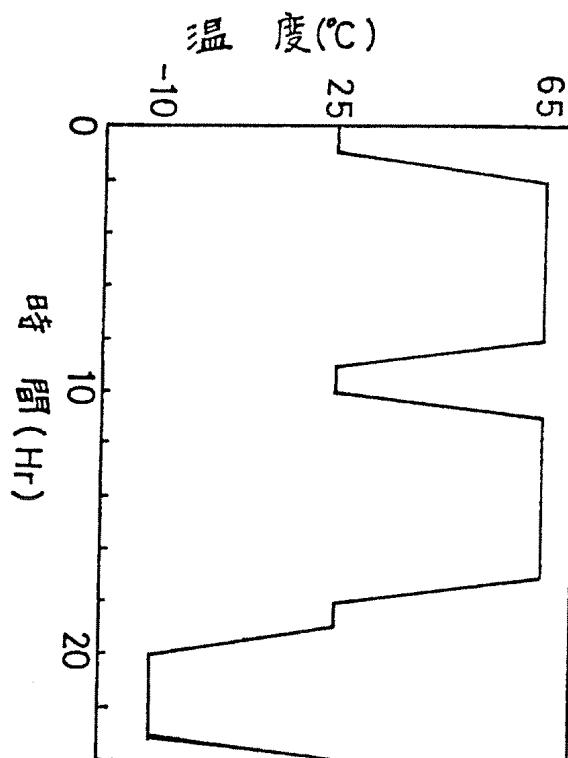
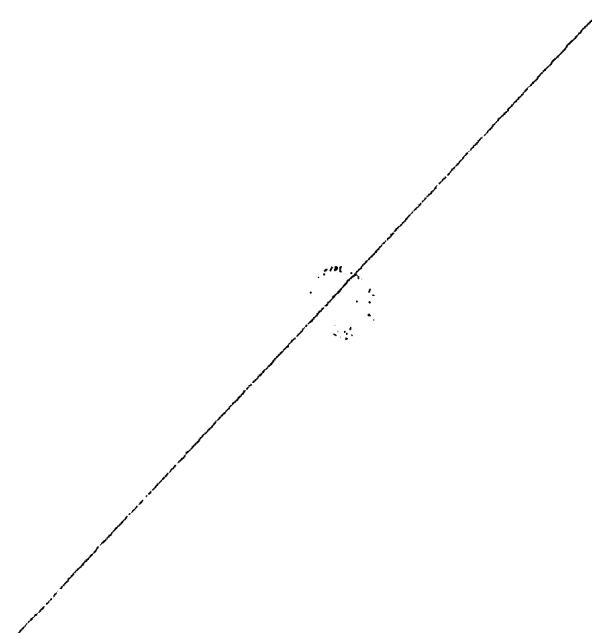
* 2 ヒートサイクル条件

温度: 93±3%RH一定

温度: 第1回サイクルのくり返し

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の環境テストにおける温度(縦軸)と時間(横軸)との関係(ヒートサイクル)を示す。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-056832**
(43)Date of publication of application : **11.03.1988**

(51)Int.Cl.

G11B 11/10

(21)Application number : **61-200430**
(22)Date of filing : **27.08.1986**

(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**
(72)Inventor : **HIRAKAWA MANABU
YOKOYAMA HIROYUKI
SHIMOKIHARA SHIGERU
MANABE KENJI**

(54) MAGNETO-OPTICAL DISK HAVING IMPROVED ENVIRONMENTAL RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve double refractivity and environmental resistance by using a resin consisting of a polymer part essentially consisting of an arom. vinyl monomer unit and polyphenylene ether part as a substrate material.

CONSTITUTION: This material is the resin consisting of the polymer part essentially consisting of the arom. vinyl monomer unit and the polyphenylene ether part. More specifically, a mixture composed of a polymer essentially consisting of the arom. vinyl monomer unit and polyphenylene ether, block copolymer or graft copolymer consisting of the polymer part of both or the mixture composed thereof is used. The magneto-optical disk which has the excellent adhesiveness between a protective layer and the substrate and the excellent environmental resistance coupled with the high dimensional stability of the resin substrate is thereby obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]